

氏 名	葭 原 法
生 年 月 日	
本 籍	滋賀県
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博甲第 592 号
学位授与の日付	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	課程博士（学位規則第 4 条第 1 項）
学位授与の題目	セグメント化ポリウレタンウレア弾性繊維の構造と物性に関する研究
論文審査委員(主査)	山田 敏郎（工学部・教授）
論文審査委員(副査)	元井 正敏（工学部・教授） 中本 義章（工学部・教授） 田村 和弘（工学部・教授） 新田 晃平（工学部・助教授）

学 位 論 文 要 旨

Segmented poly(urethane-urea) elastic fibers are required to have ideal rubber elasticity and high performance. In particular, improvements of elastic recovery at low temperature, hysteresis in stress-strain relation and dye-affinity are important issues.

Experimental analysis of elastic unrecovered strain, hysteresis loss and dye-affinity was carried out in relation to chemical structures and higher-order fine structures, and the governing factors for each item were made clear. In order to prevent the crystallization of soft segments and the growth of higher-order fine structures, binary segment component system was studied by either co-polymerization or blending of soft and hard segments. The greatly improved effects of co-polymerization of soft and hard segment on elastic recovery at low temperature and hysteresis behavior were experimentally confirmed, respectively. The tertiary nitrogen groups co-polymerized in soft segments have the greatest effect on dye-affinity.

The reason for deviation from ideal rubber elasticity behavior based on statistical thermodynamics was considered in view of viscoelastic behavior and molecular orientation under large deformation. The main reasons were found to be the generation of higher-order fine structures during spinning or extension. Elastic recovery at low temperature depends on glass transition temperature and stress-induced crystallization. Hysteresis behavior was verified both by stress-softening and by the fact that irreversible transverse orientation of the hard segments occurred at low extension due to formation of spherulite structures. In addition, detailed

experiments on the relationship between the sequence structure of hard and soft segments and mechanical properties suggested guides for designing molecular structures and production process that would satisfy the requirements of stress-strain relation or elastic recovery.

セグメント化ポリウレタンウレア (SPUU) 弾性体は、いわゆるハードセグメントとソフトセグメントより構成されるブロック共重合体であり、ハードセグメントは、物理的架橋点として作用し、ソフトセグメントはランダムコイルとして作用しゴム弾性を発現している。SPUUは、主にゴムライクな弾性繊維として使用されている。この中で、理想ゴム弾性化や高性能化の要求があり、特に①応力—歪 (S—S) 関係を理想ゴム弾性化するためのヒステリシスの改良、②低温弾性回復性の向上、③染色性の向上が要望された。この技術課題の達成のために、プレポリマー法により重縮合して得られた種々のSPUUについて、大変形に伴う粘弾性挙動・応力誘起結晶化挙動・分子配向挙動の実験的解析を行い、ヒステリシス損失や弾性回復性阻害の根源についていろいろな解析方法により研究してきた。本研究により、S—S関係のヒステリシスや低温における弾性回復性及び染色性について、化学構造や結晶高次構造との関係から、各セグメントの結晶高次構造の制御が大変重要であることが明らかになった。更に、この高次構造の制御方策としてソフトセグメントとハードセグメントそれぞれの共重合やブレンドによる改良の有効性について確認された。さらに、ソフトとハードセグメントの連鎖構造と物性の研究結果から、要求性能に対する分子設計や製造プロセス設計の指針が得られた。

以下に、本論文における結論を統括する。

(1) SPUUの微細構造と変形機構

図1は、ハードセグメントの化学構造が異なるSPUUの小角光散乱像 (SALS) を示している。異方性構造によるHvパターンと密度のゆらぎと異方性によるVvパターンから、ハードセグメントの結晶成分は少量にも関わらず、接線方向の方が放射線方向より屈折率が高い負の球晶 (分子鎖軸が接線方向に配向) や異方性棒状構造を発現していることを示している。鎖延長剤に関しては、4, 4' ジフェニルメタンジアミン (DAM) > ヒドラジン (HH) > エチレンジアミン (EDA) > プロピレンジアミン (PDA) と対称性のよい順に高次構造が発達している。Hvパターンの最大散乱強度を示す散乱角から求められた高次構造のサイズは、偏光顕微鏡による観察と一致した。Hvパターンが四つ葉型を示すDAM系SPUUの球晶状高次構造は、高伸長まで破壊せず大変形領域まで弾性変形することを図2は示している。ハードセグメントが分子間水素結合により横方向に配列した結晶高次構造体の長軸が、伸長方向に不可逆な配向挙動をすることにより、ハードセグメントの分子鎖軸が直角配向することが説明される。低伸張領域では、ハードセグメントの異常配向の補償

として、ソフトセグメントが外部歪より過度の内部歪を発生し、ゴム弾性理論から予測されるより高い応力を示していると考察される。

(2) 応力-歪関係の制御について

図3に、4, 4' ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)-PDA-ポリテトラメチレングリコール(PTMG) (M_n 1300) からなるSPUUの大変形領域におけるS-S関係を、連続体の力学から現象論的に誘導されたMooney-Rivlinプロットにより示した。統計熱力学から誘導されたゴム弾性理論式と組合せると、 $1/\alpha=0$ への外挿値($2C_1$)から無限伸長したときの架橋密度、 $1/\alpha=1$ への外挿値($2C_1+2C_2$)から初期伸長の架橋密度に対応するモジュラスが求められる。直線部分の外挿から求めた初期伸長のモジュラスは、ソフトセグメントの分子量からゴム弾性理論により予測されるそれよりかなり高い。また、SPUUの場合他の弾性体に比較して $2C_2$ で表わされる傾斜が大きく、応力軟化が大きいことを示している。低伸長領域でMooney-Rivlinの関係式で表わされる直線よりさらに高応力側に離脱している。これは、先に述べたハードセグメントの結晶高次構造の影響と考察される。なお、構造変化を殆ど伴わないと推察される弛緩時のS-S関係は、理想ゴム弾性に近い挙動を示すことは変形機構を考察する上で興味深い。

図4に示したように、出発PTMGがウレタン結合で連結されたソフトセグメントから得られたSPUUの場合、連結するウレタン結合は大変形の架橋点としての有効性は低く、架橋間分子量としては連鎖されたソフトセグメントの鎖長に相当する応力を示す。このことは、ソフトセグメント中のウレタン結合は、大変形領域では殆ど水素結合していないことを示唆している。

図5は、ソフトセグメントの長さが一定で、ハードセグメントの連鎖を変化した場合の300%伸長における応力変化を示している。架橋間分子量は変わらないが、ハードセグメントのウレア結合連鎖の増大により応力は急激に増大している。動的粘弾性の温度依存性データから、結晶高次構造の発達により、ソフトセグメントの分子運動性を拘束する高い T_g の緩和モードが加わっていることが分かった。架橋間分子量を大きくした場合も、ハードセグメントの連鎖長を増大することによりS-S関係の応力は合わせることができる。

同じ原料組成からも、ハードとソフトセグメントの連鎖構造の分子設計により、種々のS-S関係を有するSPUUが得られる。

乾式紡糸時のノズルドラフトにより発現するハードセグメントの配向度を表す Δn の増大により、伸長歪における応力は、1次式の関係で高くなる。S-S関係は、分子構造のみでなく、紡糸時のノズルドラフトによっても調節できることが分かった。図6に示したように、この配向の効果はせん断応力のない状態でソルベントキャストされたフィルムを緊張熱処理して Δn を付与することにより、乾式紡糸された弾性繊維のS-S関係が予想されることが分かった。

(3) 弾性回復性の制御について

弾性繊維として、広い温度範囲で良好な弾性回復性が要求される。図7は、種々のソフトセグメントからなるSPUUの弾性未回復歪の温度依存性を示している。共に低温側で未回復歪が急激に増大している。ソフトセグメントの化学構造や分子量依存性を調査した。最も良い弾性回復性を示す温度 T_r （ラバーポイントと呼ぶ）とソフトセグメントの構造の関係を、ガラス転移点と対応する動的損失弾性率のピーク温度 T_g により整理して、図8に示した。低温における弾性回復性は、ソフトセグメントの T_g と関係する分子運動性と応力誘起結晶化による歪の固定に依存することが分かった。 T_r と T_g の関係は実験的に(1)式で表わされる。ソフトセグメントの分子量の増大による T_g の低減は、化学構造によっては応力誘起結晶化を示し好ましくない。

$$T_r = T_g + 30 \quad (1)$$

理想の弾性回復性を有するSPUUを得るには、低 T_g と応力誘起結晶化の防止の両立が必要であることが示された。

その方策の一つとして、ポリカプロラクトン(PCL)とPTMGを併用し共重合したSPUUによる効果の確認を図9に示した。また、PTMGやポリプロピレングリコール(PPG)を開始剤として開環したPCLは、ポリオール内で共重合されており、これから得られたSPUUも大変よい低温弾性回復性を示した。

また第2の方策として、応力誘起結晶化しにくい低分子量のポリオールをウレタン結合で連結し高分子量化したソフトセグメントを使用する。このSPUU系の弾性未回復歪の温度依存性を図10に示した。 T_g は、やや高いが応力誘起結晶化が防止されることと、大変形における架橋間分子量が高くエントロピー弾性が高いので、低温における弾性回復性、特に遅延回復性はたいへん改善されている。

第3の方策としては、高分子量のポリオールに低分子量のポリオールを共重合やブレンドすることにより、ソフトセグメントの分子量分布を大きくして応力誘起結晶化を抑制することも有効であることが確認された。

第4の方策としては、ソフトセグメントとして応力誘起結晶化しにくいPPGを高分子量化することにより T_g を低温化した系を使用することなどが有効な方策であることが確認された。

また、弾性繊維として最も使用頻度の高い温度範囲20～40℃での弾性回復性とソフトセグメントの構造との関係を調査した。図11に示したように、ソフトセグメントの分子量に関して最適値を有する。その最適分子量は、出発PTMGの分子量に依存することが示された。

また、ハードセグメントの構造と弾性回復性の関係について調査した。ウレア結合/ウレタン結合モル比で示されるハードセグメントの連鎖と弾性未回復歪の関係を図12に示した。物理架橋点の強さの最適値は、ウレア結合の連鎖は2以下で十分であることを示している。

(4) ヒステリシスの制御について

上述したように、Mooney-Rivlin プロットの C_2 項やこの修正高次項 Δh は、理想ゴム弾性から離脱する応力軟化現象の指標となる。SPUU は、理想ゴム弾性に比較して伸長による応力軟化が大きい。図 13 は、伸長による歪エネルギーの損失と弾性率から求めた単位体積当たりの鎖数の変化を実験により求めた。エネルギー損失は、全て分子間の 2 次結合の破壊によると仮定して求めた結合破壊エネルギーの伸長比依存性を示している。低伸長領域では見かけ弱い分子結合が多数破壊され、高伸長領域では、数は少ないが強い分子間結合が破壊している。高伸長領域での破壊エネルギーはハードセグメントの分子間結合の破壊を示唆している。なお、この実験から求められた架橋間分子量はソフトセグメントの分子量から推定される値に近かった。

ハードセグメントが形成する分子間高次構造が、応力軟化やヒステリシス損失の大きな要因であり、Mooney-Rivlin プロットにおいて、 $2C_2$ や Δh と関係すると考察した。改善の方策の一つとして、ハードセグメントを共重合すると、大きな高次構造の発現が抑制される。図 14 は、鎖延長剤として PDA と H_2O を共重合した場合の Mooney-Rivlin プロットの変化を示している。共重合比の増大と共に $2C_2$ や Δh が低減している。同様に、PDA とエチレンジアミン (EDA) の 50/50 モル% の共重合やブレンドでもそれらの低減効果が示され、図 15 に示したように、ヒステリシスによるエネルギー保持率の改善効果が確認された。

(5) 染色性の改善について

ゴムと比較して、弾性繊維はカラフルに染色可能であることが特徴のひとつになっている。商品性を高めるために更に染色性改善の要求があった。第三級窒素化合物の導入が染色性改善に有効であることは一般的に知られている。2メチル、2N, N' ジメチルアミノメチル 1, 3 プロパンジオール (NPM) の導入方法として、ハードセグメントへの導入 (NPM/PDA)、ソフトセグメントへの導入 (PTMG/NPM-AA)、分子末端へ導入、ブレンド (NE/ED2) による導入があり、物性保持と染色性改善の面から調査した。図 16 に示したように、ソフトセグメント中に共重合することが、第三級窒素当量当たりの染着性が高く有効である。大きな染料分子が、ソフトセグメント中の染着座席まで拡散し易いことによる考察される。また、共重合によるソフトセグメントへ導入は物性低下も小さく、さらに低温における弾性回復性が改善される。重合性や紡糸性も良好であることからソフトセグメントへの導入が最適であることが解った。

本研究により明らかになった大変形領域での弾性回復性やヒステリシス現象の解明は、ゴム弾性の関する基本研究において一般的に有用なものと考える。特に本論文で示したブロック共重合体の結晶高次構造や変形機構と粘弾性的物

性との関係は、SPUUに限定されるものでなく、セグメント化ポリウレタンエラストマーはもちろんのことポリエステル系エラストマーやポリアミド系エラストマーなどブロック共重合体に広く適用されるものと考えられる。

また、本研究で得られたSPUUの弾性回復性やヒステリシスや染色性の具体的な改善方策は、高性能な弾性繊維を得る上で工業的にも大きな意味があると考ええる。

Figure Caption

Fig.1 SALS patterns of SPUU from various chain extenders

left side : Hv, right side : Vv

(a) DAM, (b) PDA, (c) EDA, (d) HH

Fig.2 Change of Hv pattern of SALS of SPUU from DAM with elongation

Elongation direction: vertical

(A) 0%, (B) 50%, (C) 100%, (D) 200%, (E) 300%, (F) 500%, (G) released, (H) treated at 150°C under 200% stretching

Fig.3 Mooney-Rivlin plot of SPUU from MDI-PDA-PTMG ($M_n=1300$)

Fig.4 Effect of M_n of soft segment on Mooney-Rivlin constants for SPUU from starting PTMG(M_n2000)

Fig.5 Effect of segment structure on σ_{300} for SPUU from starting PTMG (M_n2000)

Fig.6 Effect of Δn on stress (σ_{100} , σ_{300}) for dry-spun fibers and post-treated film under stretching

Fig.7 Temperature dependence of un-recovered strain for SPUU from various soft segments (a) instantaneous, (b) 10-min delayed

Fig.8 Relationship between T_r and T_g for SPUU having various soft segments

Fig.9 Effect of co-polymerization of PCL/PTMG on un-recovered strain

Fig.10 Temperature dependence of un-recovered strain for EX10 from PTMG (M_n1300) and EX50 from soft segment (M_n2600) which is based on starting PTMG (M_n860)

Fig.11 Dependence of 600sec-delayed un-recovered strain on M_n of soft segment and starting PTMG

Fig.12 Dependence of un-recovered strain on segment structure of hard and soft segments based on starting PTMG (M_n2000) at fixed at 300% elongation for 10 min.

Fig.13 Relationship between breaking energy per linkage and pre-elongation ratio

◆ : $W_r/\Delta Gr$, ■ : $W_b/\Delta Gb$

Fig.14 Effect of co-polymerization of PDA/H₂O on Mooney-Rivlin plots

Fig.15 Effect of co-polymerization of EDA/HH on energy retention for hysteresis

Fig.16 Relationship between content of tertiary nitrogen and degree of dye adsorption for C.I. 17045

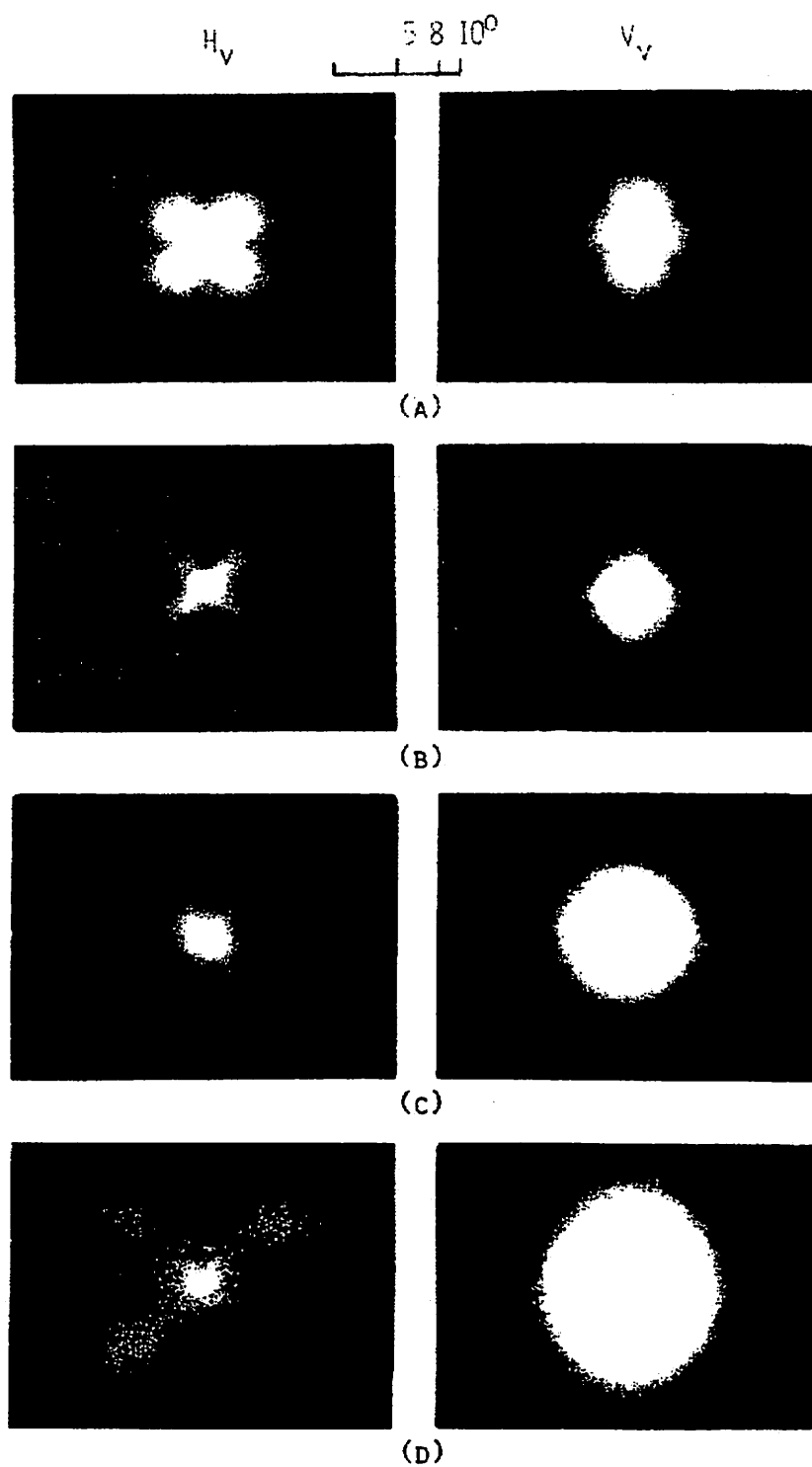


Fig.1 SALS patterns of SPUU from various chain extenders
 (left side: H_V , right side: V_V)
 (a): DAM, (b)PDA, (c):EDA, (d):HH

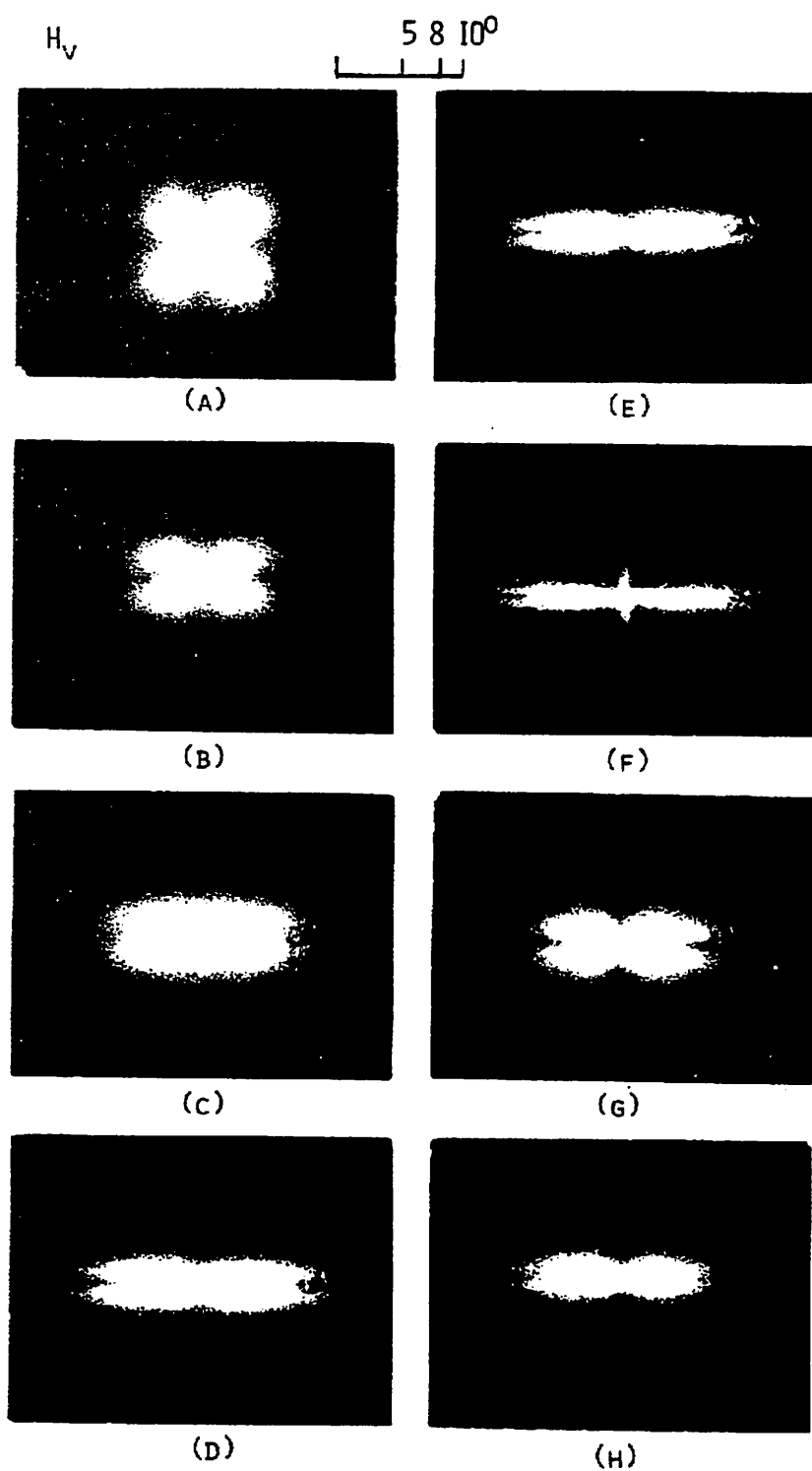


Fig.2 Change of H_V pattern of SALS of SPUU from DAM with elongation

(A) 0%, (B) 50%, (C) 100%, (D) 200%, (E) 300%, (F) 500%,
(G) released, (H) treated at 150°C under 200% stretching

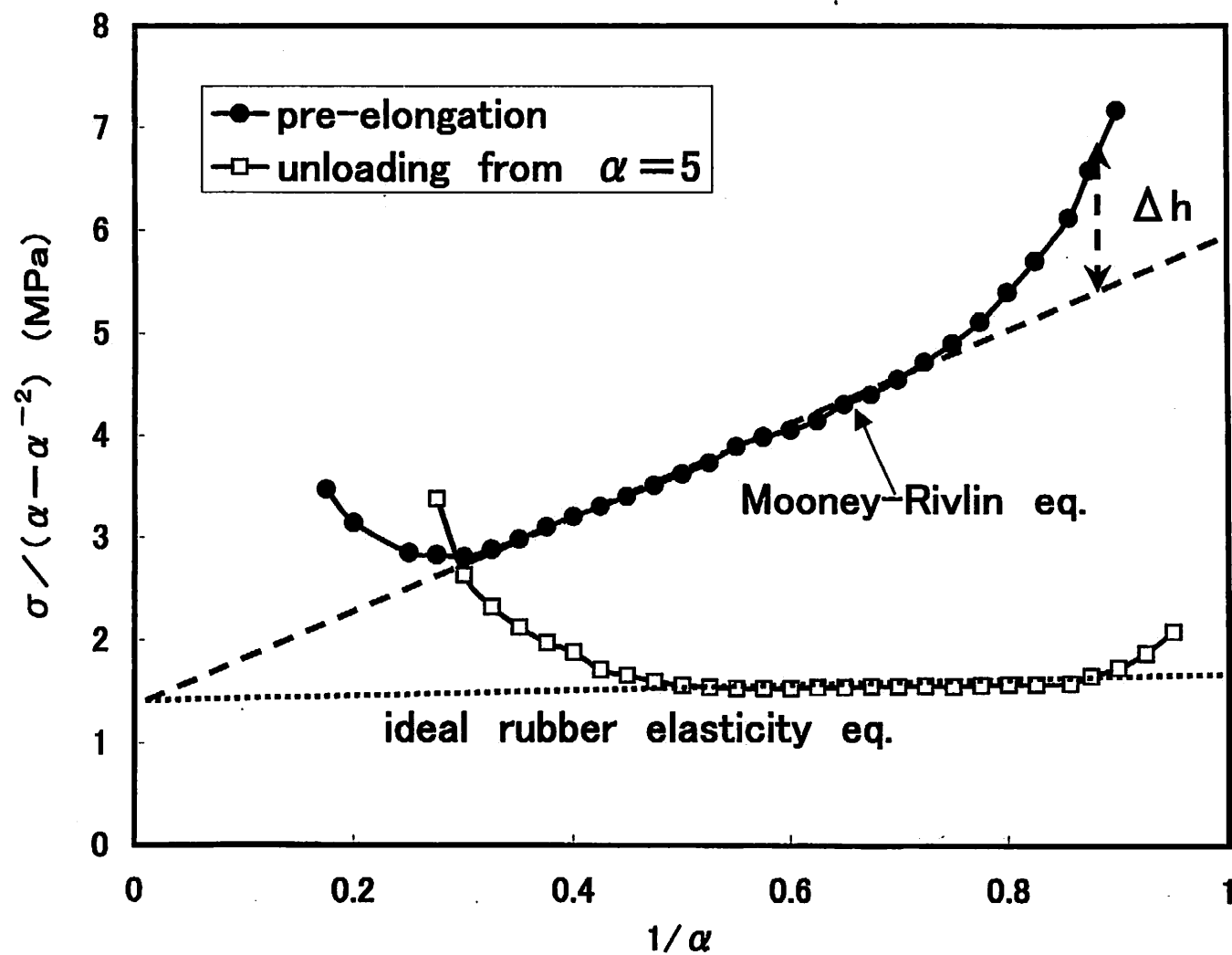


Fig.3 Mooney-Rivlin plot of SPUU from PTMG(M_n 1300)-MDI-PDA

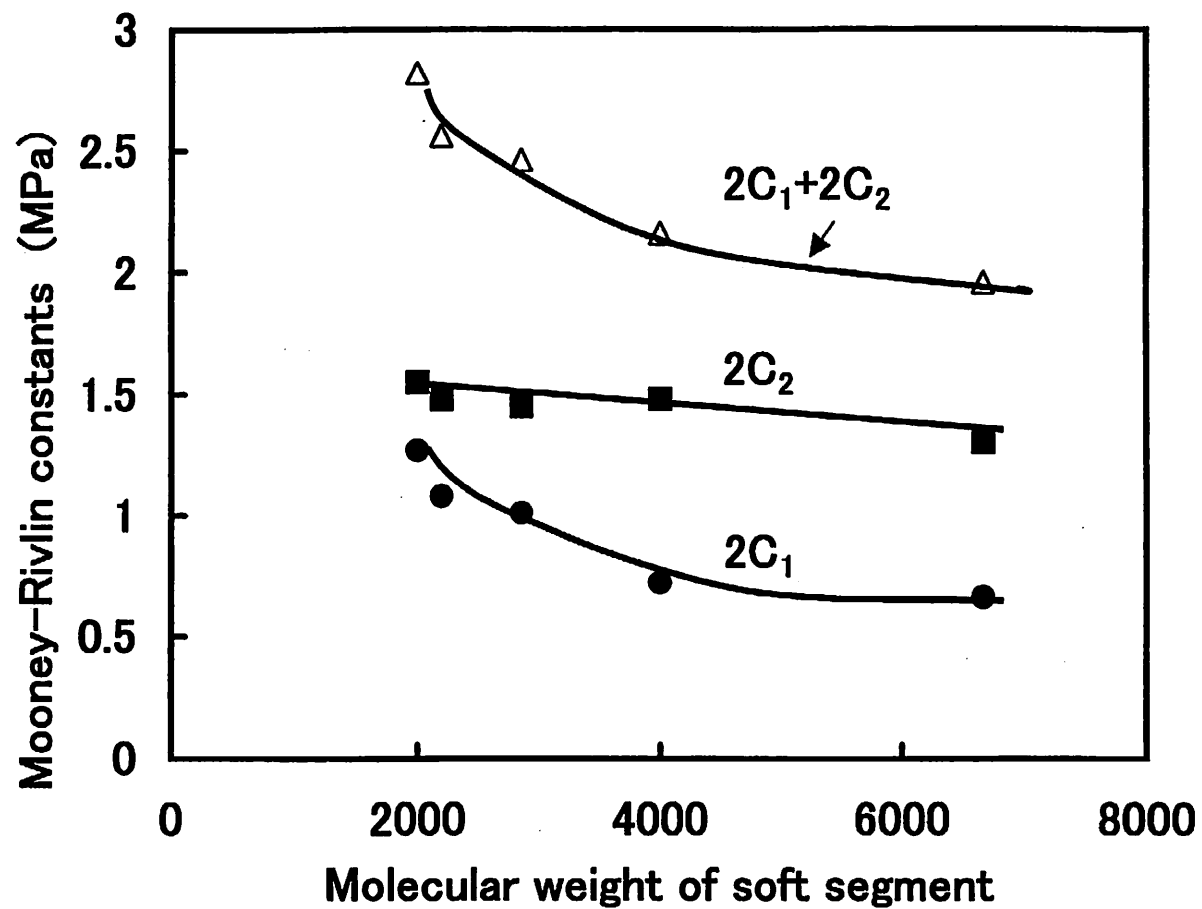


Fig.4 Effect of M_n of soft segment on Mooney-Rivlin constants for SPUU from starting PTMG(M_n 2000)

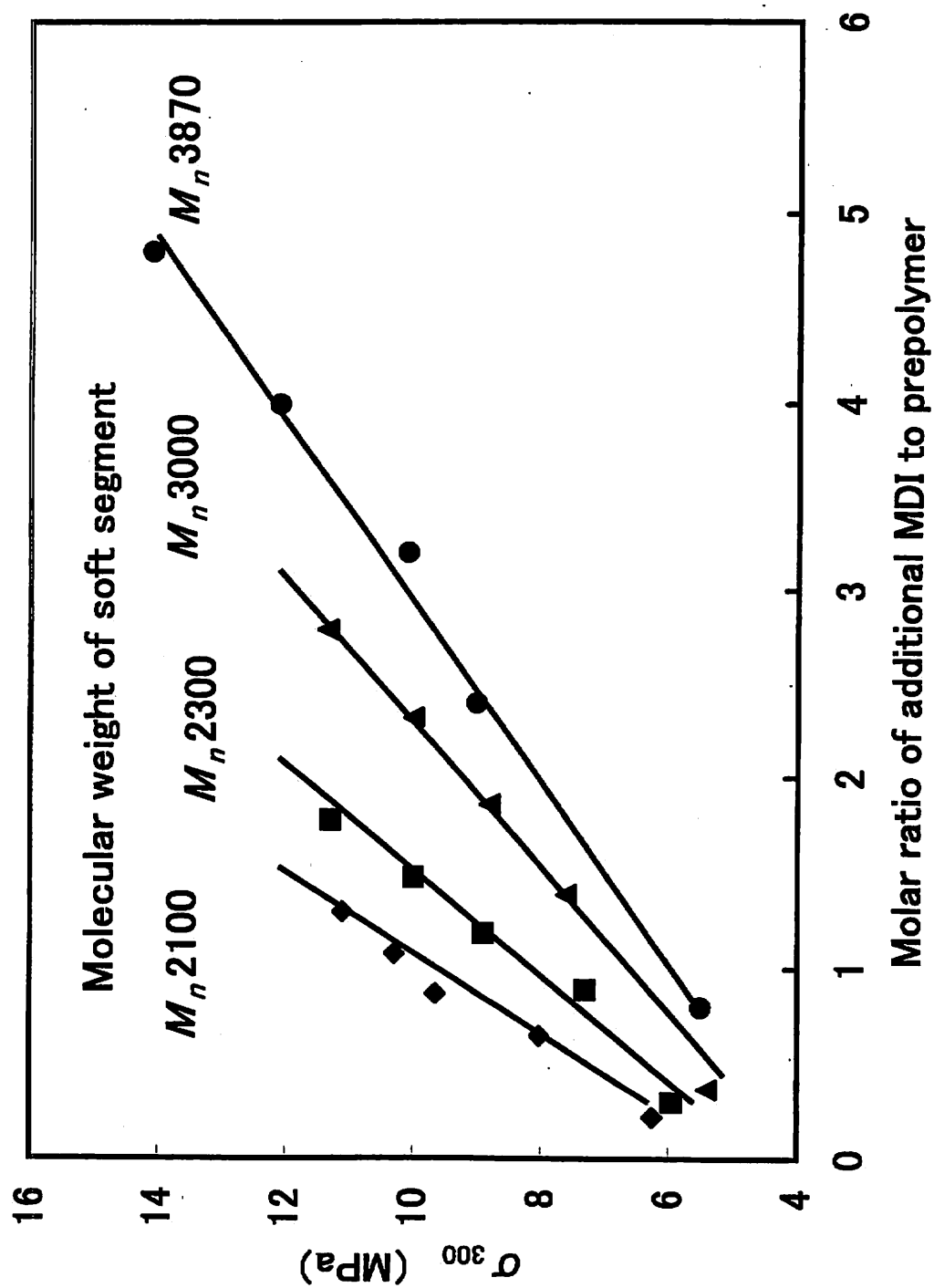


Fig.5 Effect of segment structure on σ_{300} for SPUU from starting PTMG
 $M_n 2000$

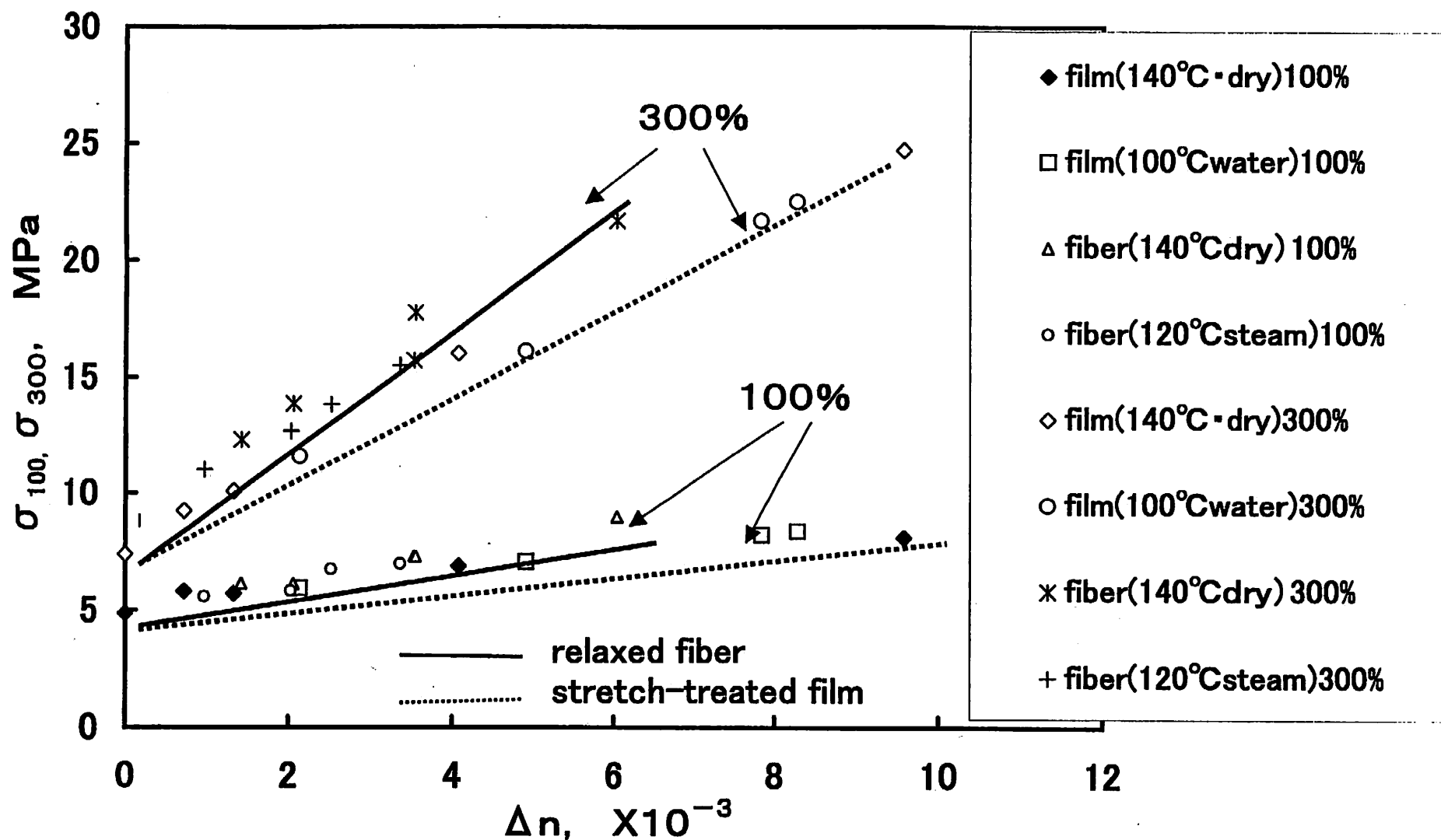
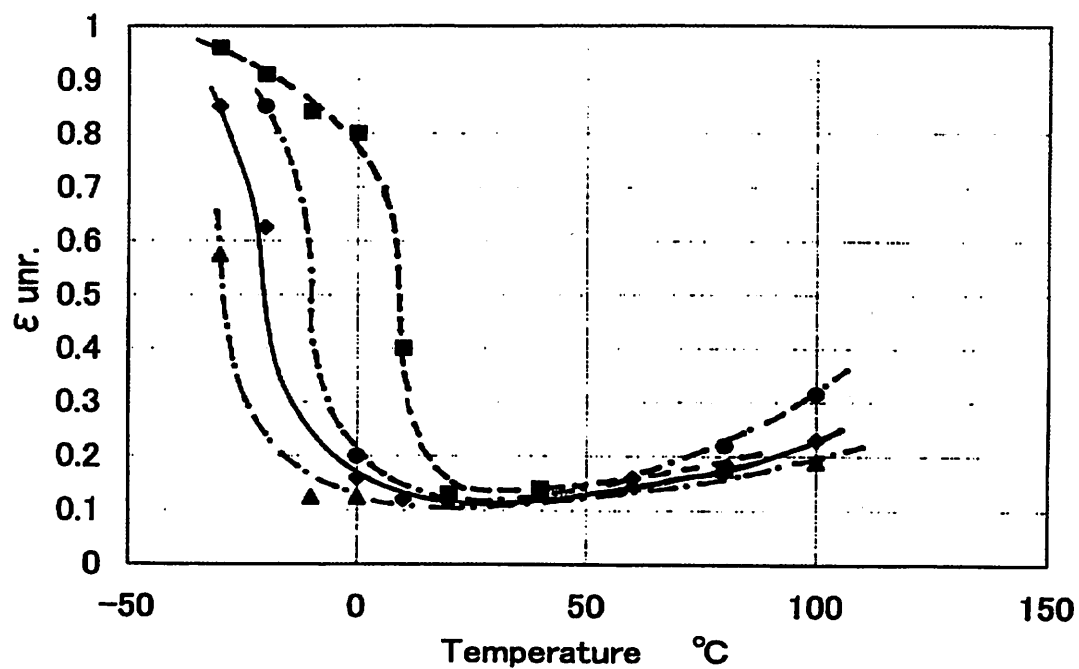
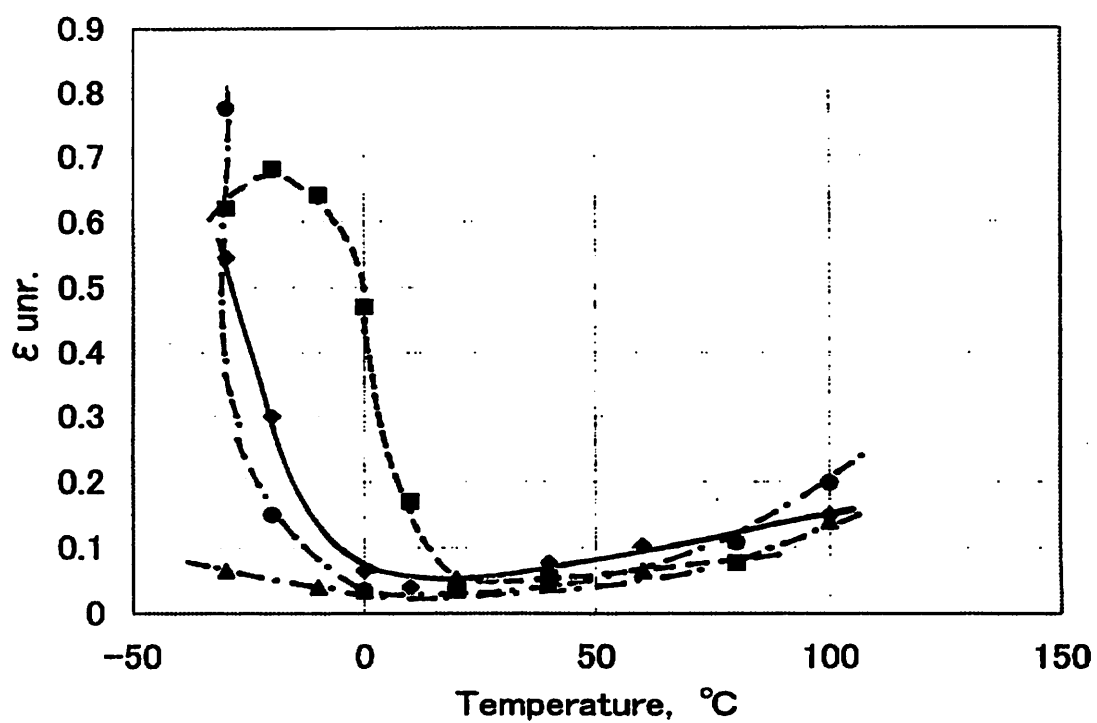


Fig.6 Effect of Δn on stress for dry-spun fibers and post-treated films under stretching



(a)



(b)

Fig.7 Temperature dependence of unrecovered strain for various soft segments
(a): instantaneous, (b) 10 min.-delayed
◆:PTMG1420, ■: PCL1510, ●: PEA1580, ▲: PPG1655,

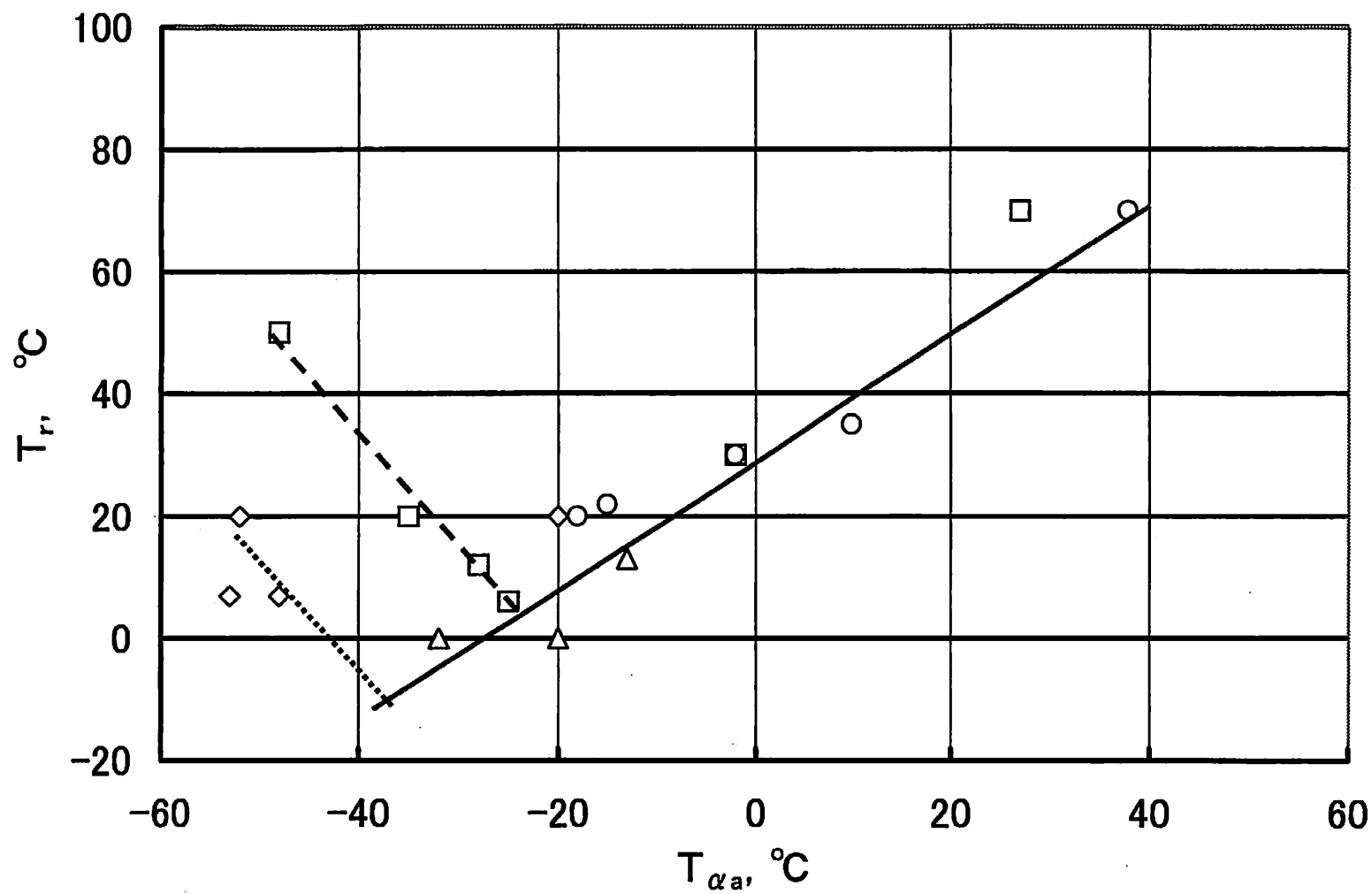


Fig.8 Relationship between $T_{\alpha a}$ and T_r for various soft segments

◇ PTMG	□ PCL	△ PPG	○ PEA
--------	-------	-------	-------

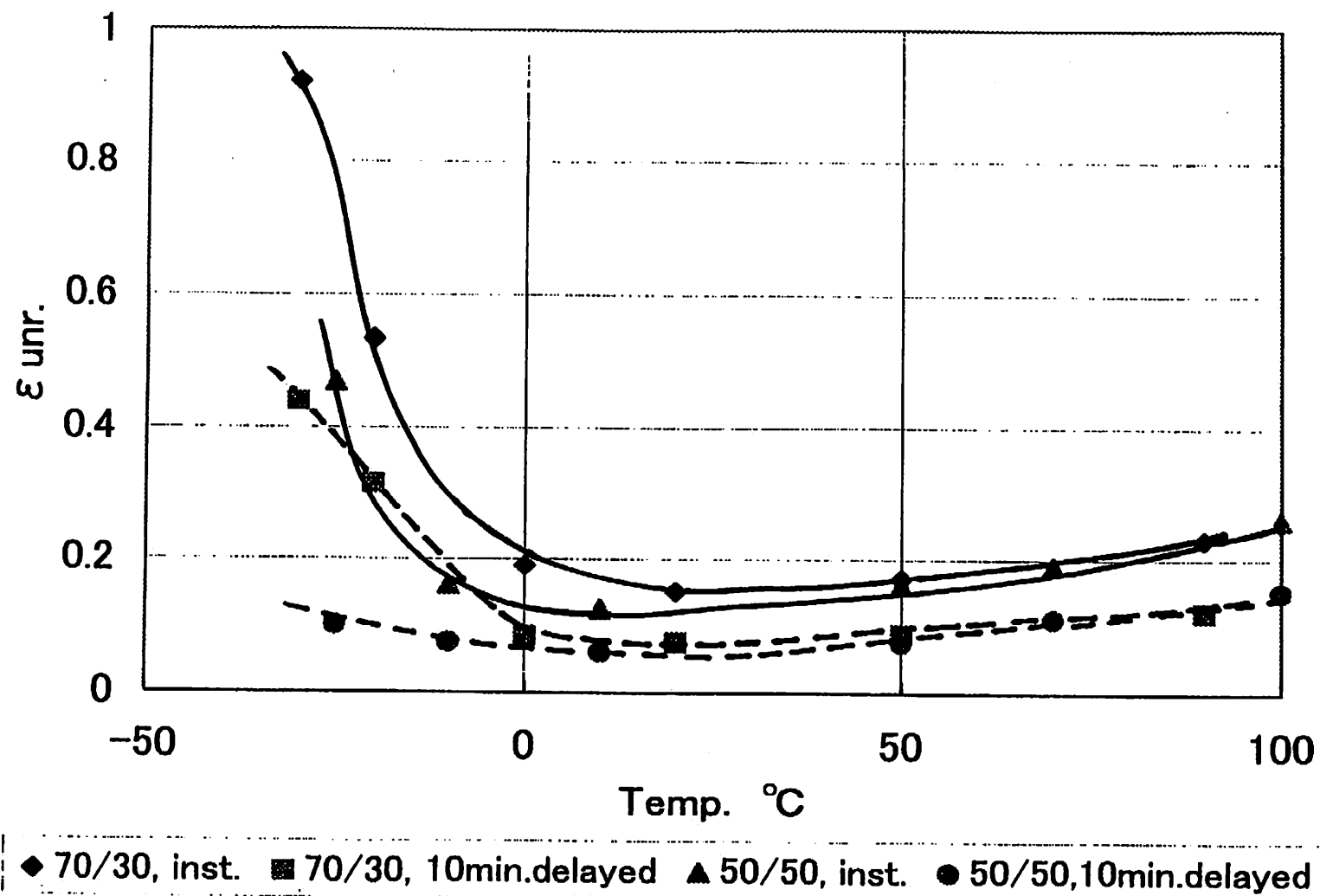


Fig.9 Effect of copolymerization of PTMG/PCL on unrecovered strain

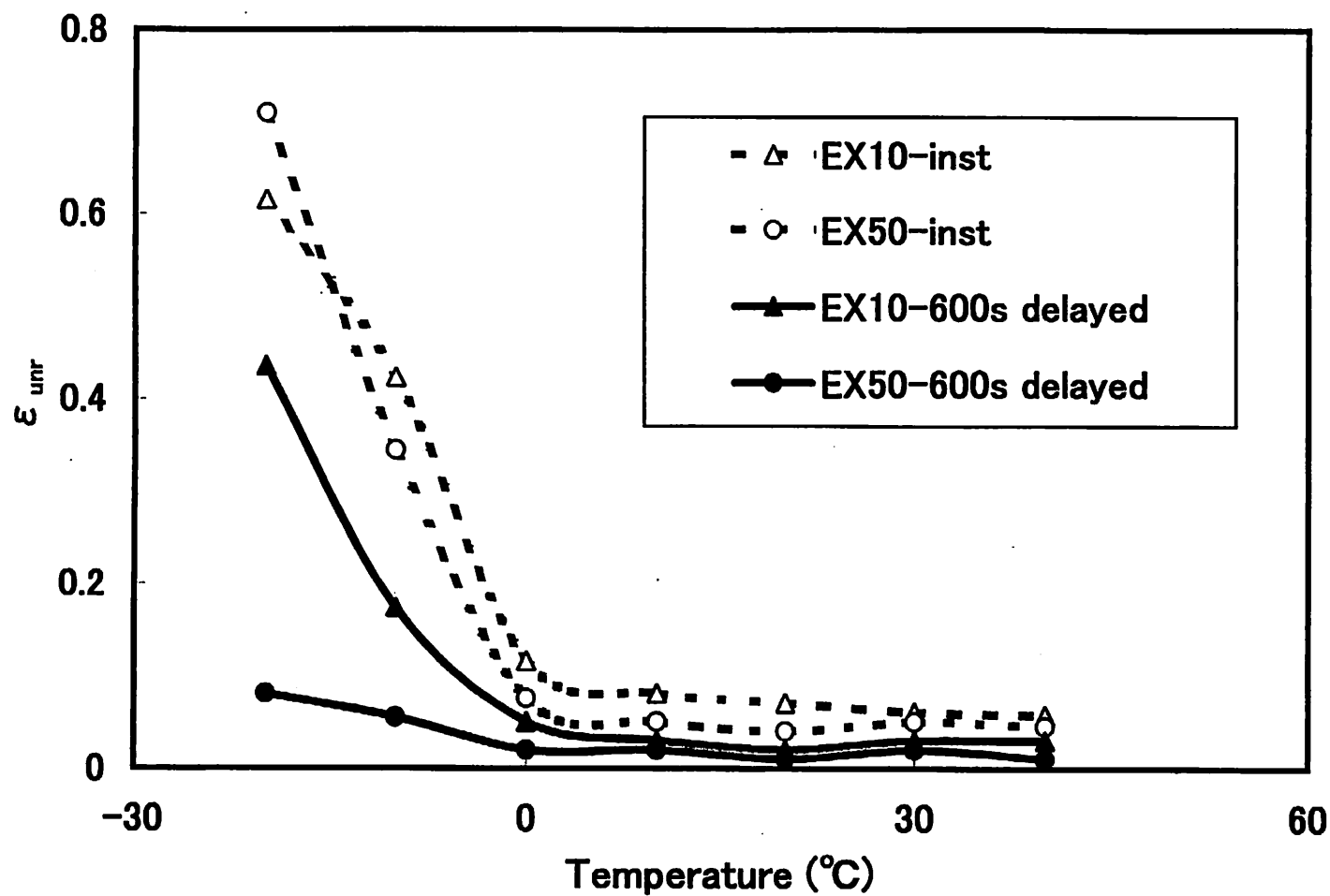


Fig.10 Temperature dependence of elastic recovery for EX10 from PTMG(M_n 1300) and EX50 from soft segment M_n 2600 which is based on starting PTMG(M_n 860)

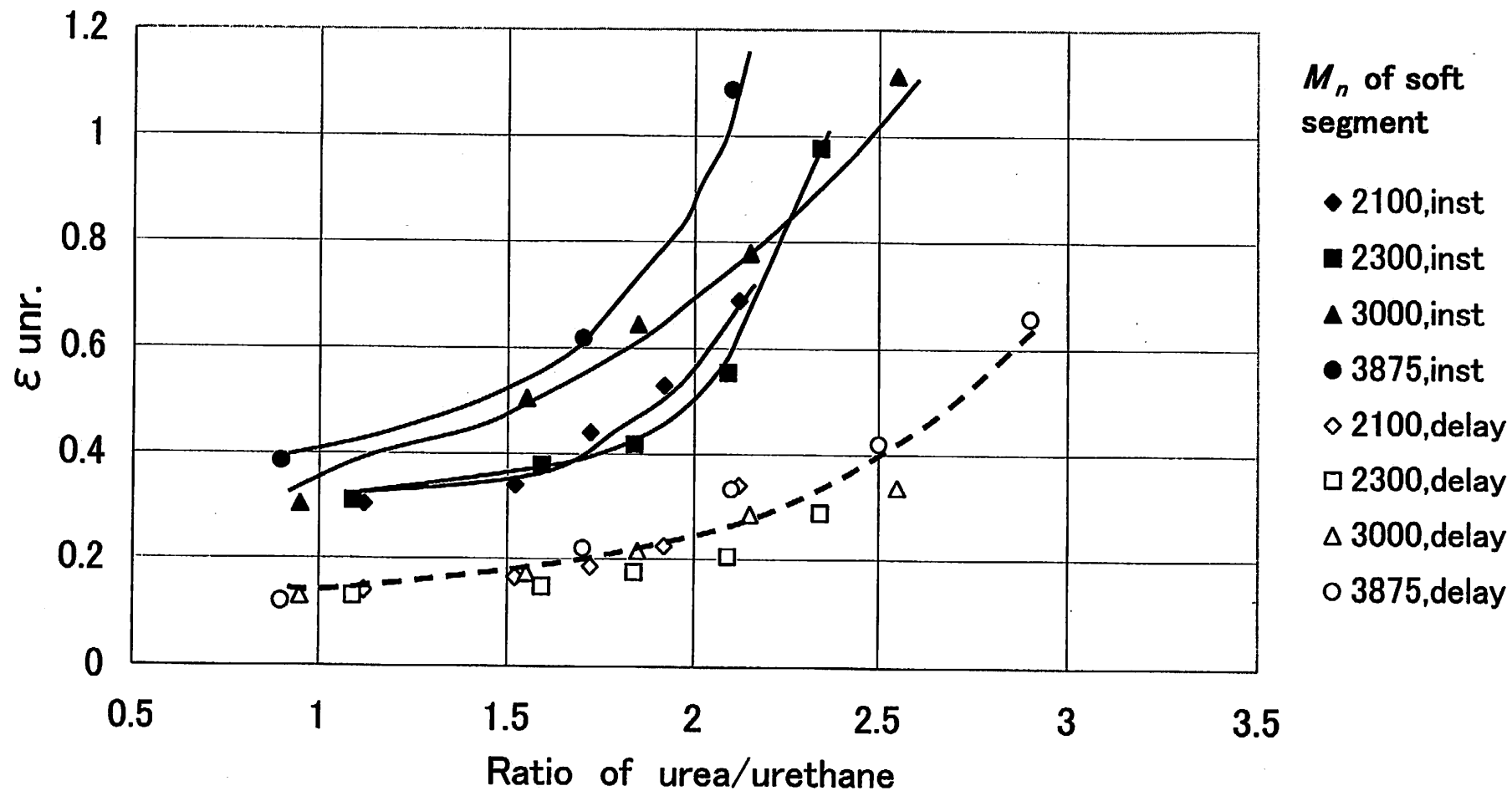


Fig.12 Dependence of unrecovered strain on segment structure of hard and soft segments based on starting PTMG(M_n 2000), fixed at 300% elongation for 10min.,

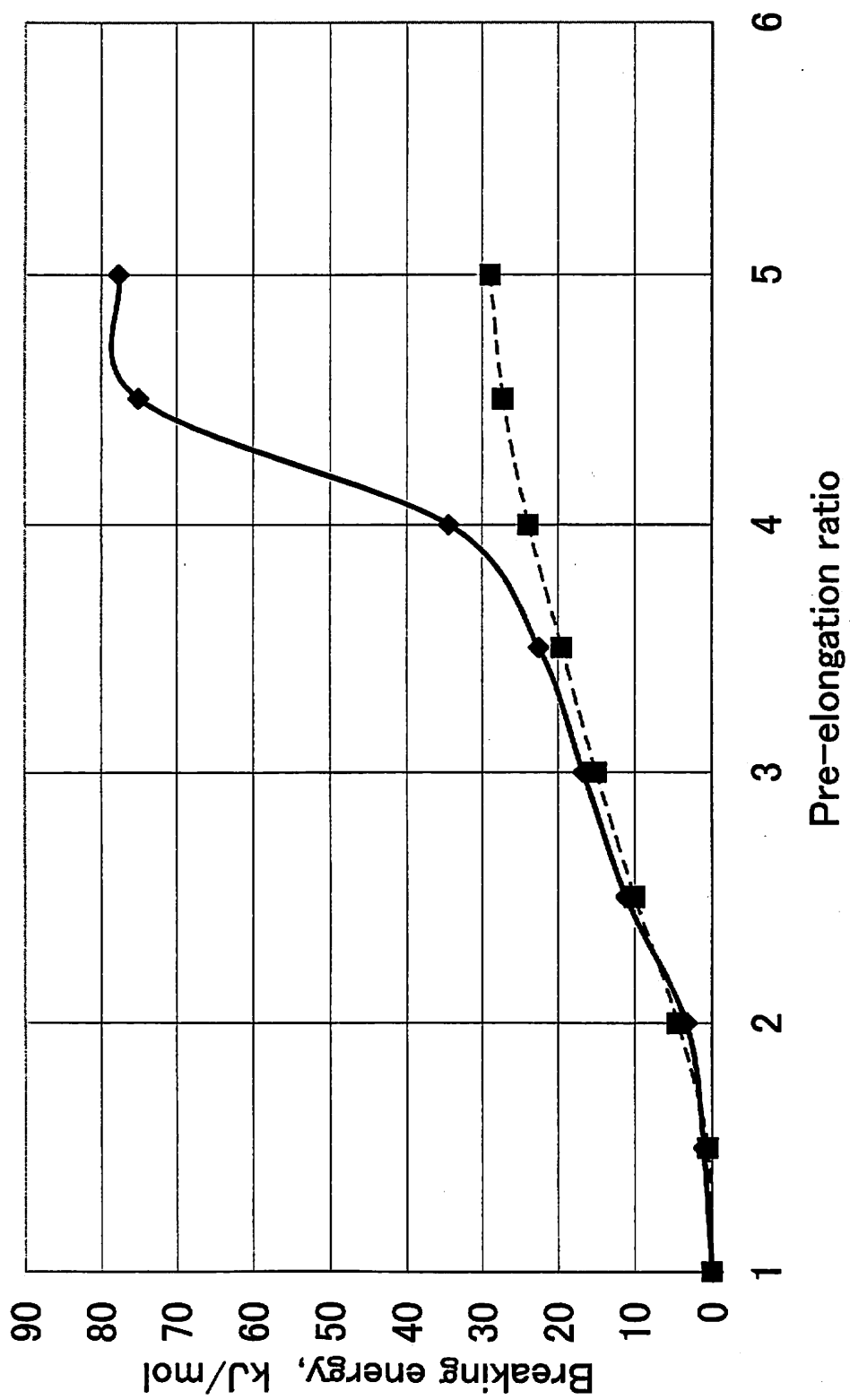


Fig.13 Relationship between breaking energy per linkage and pre-elongation ratio
 $\text{—}\blacklozenge\text{—}$ $\Delta W_r / \Delta G_r$ $\text{--}\blacksquare\text{--}$ $\Delta W_{b3} / \Delta G_b$

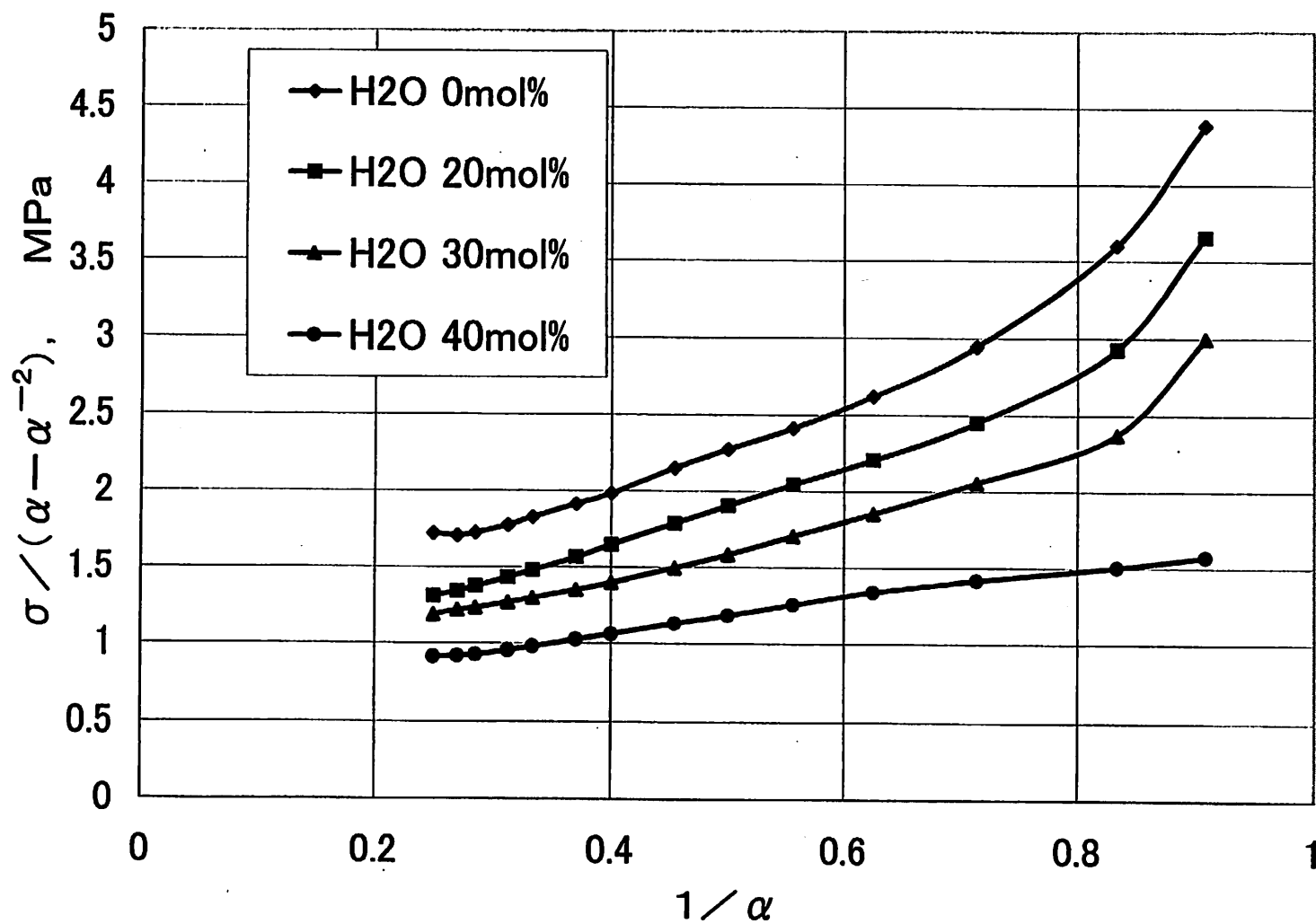


Fig.14 Effect of copolymerization of PDA/H₂O on Mooney—Rivlin plots

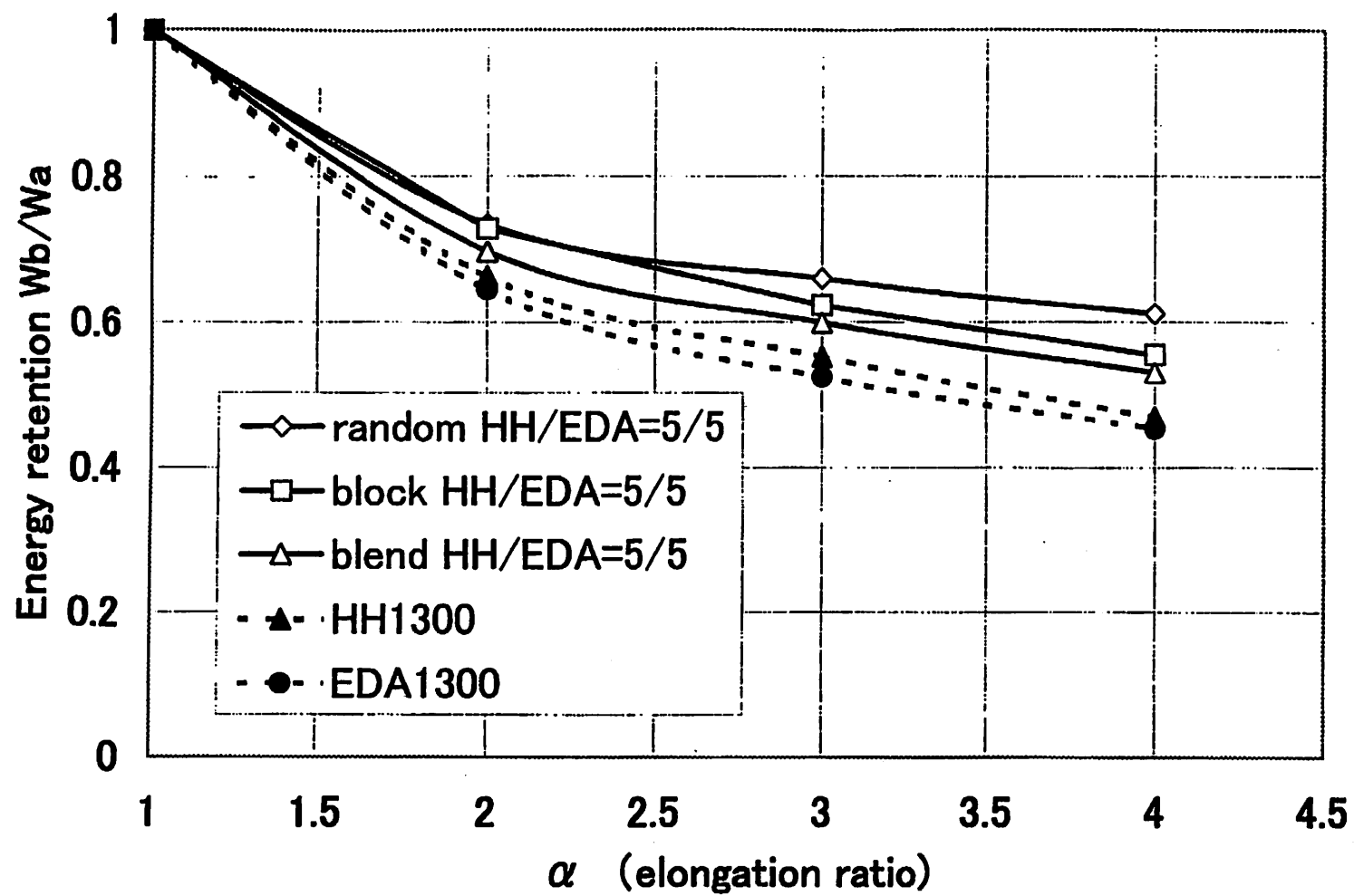


Fig.15 Effect of copolymerization of chain extender on energy retention ratio for hysteresis

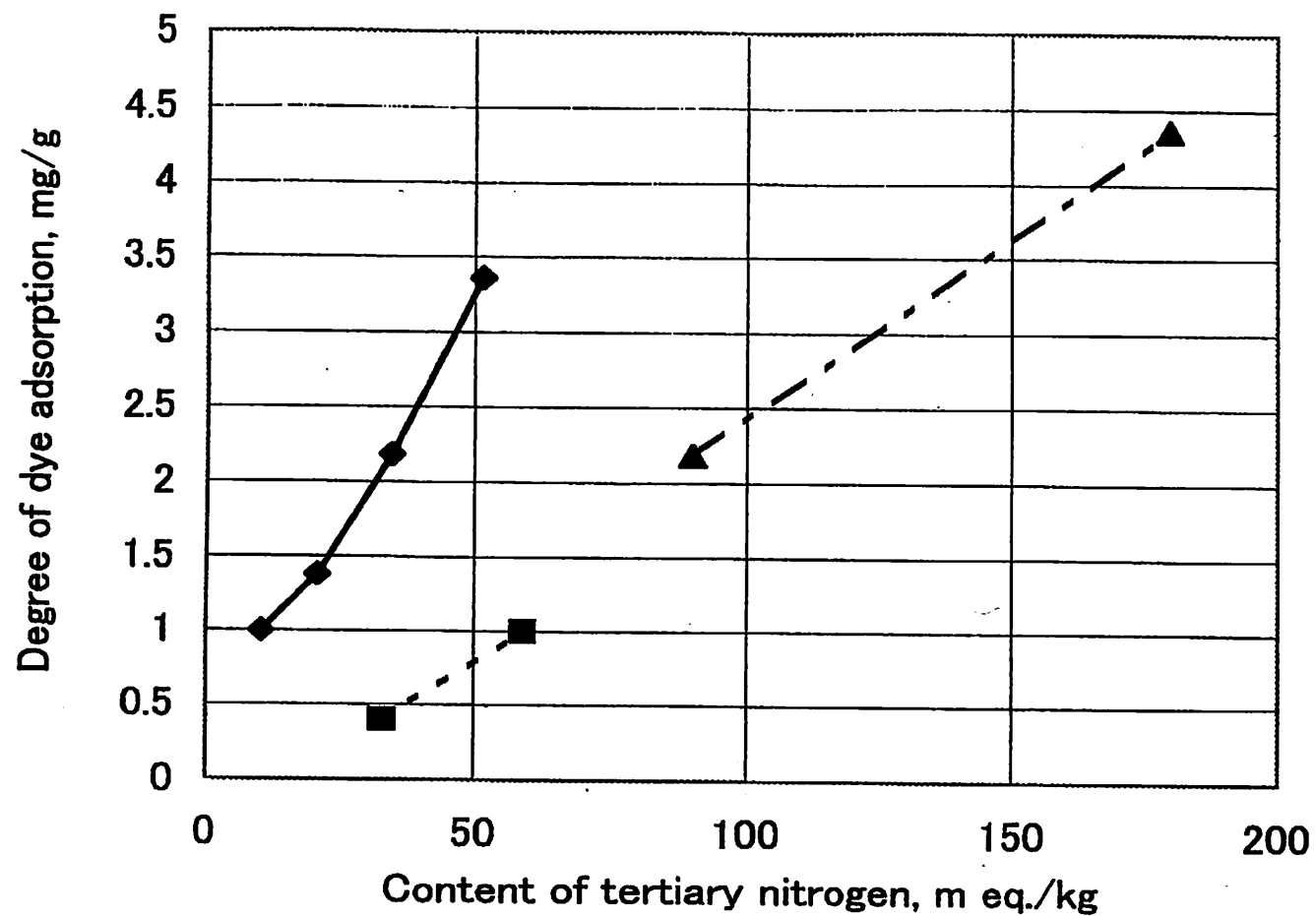


Fig.16 Relationship between content of tertiary nitrogen and degree of dye adsorption for Color Index 17045

◆ :PTMG/NPM-AA, ■ : PDA/NPM, ▲ : NE/ED2

学位論文審査結果の要旨

各審査委員によって提出学位論文に関して個別に審査を行なうと共に、平成 15 年 7 月 30 日に第 1 回論文審査委員会、平成 15 年 8 月 1 日に開催した口頭発表の結果を踏まえて、同日に第 2 回論文審査委員会を開催して協議を行なった。その結果、以下のように判定した。

セグメント化ポリウレタンウレア弾性繊維の理想ゴム弾性化や高性能化の要求がある。その中で、低温における弾性回復性の低下やヒステリシスによる応力-ひずみ関係の変化や染色性の低さが大きな問題点となっている。本論文では、弾性未回復ひずみやヒステリシス損失や染着とハードやソフトセグメントの化学構造や高次構造の関係について、詳細な実験解析を実施して、そのメカニズムを解明し、結晶高次構造の制御が重要であることを見出した。この方策として、ハードやソフトセグメントの共重合やブレンドによる改善策を提案して、その改善策の効果も確認している。

さらに、ソフトとハードセグメントの連鎖構造と物性の関係について、詳細な実験から応力-ひずみ関係や弾性回復性の要求性能に合う分子設計や製造プロセスに指針となる知見を見出している。

以上の成果は、学術面のみならず、弾性繊維や弾性体の工業化に対する重要な指針を与え、当該研究分野の発展に大きく寄与するものである。なお、葭原氏は平成 13 年 5 月 17 日に日本レオロジー学会技術賞、平成 15 年 6 月 12 日にプラスチック成形加工学会論文賞を受賞し、氏の研究業績は高く評価されている。従って、本論文は博士（工学）の学位に値するものと判断する。